

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
6. September 2002 (06.09.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 02/069418 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **H01M 4/20** (74) Anwalt: **STENGER, WATZKE & RING**; Kaiser-Friedrich-Ring 70, 40547 Düsseldorf (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP02/01298**

(81) Bestimmungsstaaten (national): BR, IN, MX, PL, US.

(22) Internationales Anmeldedatum:  
8. Februar 2002 (08.02.2002)

**Erklärung gemäß Regel 4.17:**

- *hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii) für die folgenden Bestimmungsstaaten BR, IN, MX, PL*

(30) Angaben zur Priorität:  
01104662.0 24. Februar 2001 (24.02.2001) EP

**Veröffentlicht:**

- *mit internationalem Recherchenbericht*
- *vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen*

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **JOHNSON CONTROLS BATTERIEN GMBH & CO. KG** [DE/DE]; Almer Feldweg 30, 59929 Brilon (DE).

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **NITSCHE, Werner** [DE/DE]; Papenbusch 3, 59558 Lippstadt (DE). **LAHME, Norbert** [DE/DE]; Dominitstrasse 21, 59929 Brilon (DE).

(54) Title: CURING OF POSITIVE PLATES

(54) Bezeichnung: REIFUNG POSITIVER PLATTEN

**(57) Abstract:** The invention relates to a method for rapidly curing positive lead accumulator plates. According to said method, the plates are separated and treated with water vapour for a period of less than 3 hours. The method is characterised in that the curing takes place at environmental temperatures of above 60 °C and that the type of lead sulphates that form during the curing process is controlled. To achieve this for example, finely crystalline tetrabasic lead sulphates are formed by the addition of seed crystals and the formation of tetrabasic lead sulphates is prevented by the addition of an expander. The invention enables the entire curing process to be reduced in an advantageous manner to approximately 4h, thus improving the cost-effectiveness of the method.

**(57) Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Schnellreifung von positiven Bleiakkumulatorenplatten, in welchem die Platten vereinzelt werden und für einen Zeitraum von weniger als 3 Stunden mit Wasserdampf behandelt werden, wobei die Reifung bei Umgebungstemperaturen von über 60 °C erfolgt und bei der Reifung die Art der sich bildenden Bleisulfate kontrolliert wird. Dies wird beispielsweise dadurch erreicht, dass durch das Setzen von Impfkrystallen kleinkristalline tetrabasische Bleisulfate gebildet werden und durch die Zugabe eines Expanders die Bildung von tetrabasischen Bleisulfaten verhindert wird. Durch die Erfindung wird in vorteilhafter Weise ermöglicht, den gesamten Reifungsprozess auf ca. 4h zu verkürzen und dadurch die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens zu verbessern.

**WO 02/069418 A1**

### Reifung positiver Platten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reifung positiver Platten bei der Herstellung von Bleiakkumulatoren.

Die Herstellung von positiven Platten und deren Reifung erfolgt heute bislang fast ausschließlich in sogenannten Batch-Verfahren. Dabei erfordern es die herkömmlichen Verfahren, daß die positiven Platten bei der Reifung mehrstündig mit Wasserdampf bedampft werden, wobei der vollständige Reifeprozeß bis zu mehreren Tagen dauern kann. Die durch einen Produktionsprozeß kontinuierlich anfallenden Produkte werden dabei zunächst gesammelt und dann erst in einer Charge weiterverarbeitet. Dieses aufwendige und zeitintensive Reifungsverfahren steht den Bemühungen zur Automatisierung des Herstellungsverfahrens und zur Erreichung eines kontinuierlichen Fertigungsflusses von Bleiakkumulatoren entgegen.

Bei den herkömmlichen Verfahren ist es vonnöten, zwischen den einzelnen Verfahrensschritten Plattenlager aufzubauen. Die Einrichtung und Unterhaltung dieser Plattenlager ist kostenintensiv. Durch den langen Reifungsprozeß ist ferner eine Fertigungsflexibilität nicht gegeben, da die Herstellung der Platten viel Zeit in Anspruch nimmt und dadurch auf Typenänderungen nicht schnell und flexibel reagiert werden kann. Daher ist es unvorteilhafter Weise notwendig, unterschiedliche Typen in großer Anzahl auf Lager zu halten.

Eine weitere Schwierigkeit ist, daß bei den herkömmlichen Verfahren zur Reifung von positiven Platten grobkristalline tetrabasische Bleisulfate gebildet werden. Während des folgenden Formierprozesses der aktiven Massen sollen auch die tetrabasischen Bleisulfate in Bleidioxid umgewandelt werden. Liegen die tetrabasischen Bleisulfate jedoch in grobkristalliner Form vor, ist die Umwandlung in den geladenen Zustand mit Schwierigkeiten verbunden, da die grobkristallinen tetrabasischen Bleisulfate elektrochemisch nur schwer umgewandelt werden können. Es gibt Lösungsansätze im Stand der Technik, die dazu führen, daß überwiegend kleinkristalline tetrabasische Bleisulfate gebildet werden. Diese Verfahren erfordern jedoch eine erhöhte Sorgfalt und weisen ferner weiterhin den oben geschilderten Nachteil auf, daß die Reifung einen unvorteilhaft langen Zeitraum von bis zu mehreren Tagen in Anspruch nimmt. Bisherige Versuche, die Reifungsphase zu verkürzen, resultierten in der Gefahr, daß die späteren elektrischen Eigenschaften des Akkumulators erheblich beeinträchtigt werden können.

Daher liegt der Erfindung die A u f g a b e zu Grunde, ein Verfahren zur Reifung von positiven Platten bereitzustellen, in welchem die positiven Platten in einem kontinuierlichen Fertigungsprozeß hergestellt werden können und bei welchem Ladungsschwierigkeiten der positiven Masse verhindert werden.

G e l ö s t wird diese Aufgabe, indem mit der Erfindung ein Verfahren zur Reifung von positiven Bleiakkumulatorenplatten bereitgestellt wird, in welchem die Platten vereinzelt werden und für einen Zeitraum von weniger als 3 Stunden mit Wasserdampf behandelt werden, wobei die Reifung bei Umgebungstemperaturen von über 60°C erfolgt und bei der Reifung die Art der sich bildenden Bleisulfate kontrolliert wird.

In vorteilhafter Weise ermöglicht es das erfindungsgemäße Verfahren, daß die Wasserdampfbehandlung nur für wenige Stunden erfolgen muß. Dies ist insbesondere darauf zurückzuführen, daß die Platten für den Reifungsprozeß vereinzelt werden. Mit der Erfindung wird vorgeschlagen, die Platten wenigstens während der Wasserdampfbehandlung zu vereinzeln. Dadurch wird in vorteilhafter Weise die optimale Reifung für jede Platte ermöglicht. Die Trennung und somit die Vereinzelung kann beispielsweise mittels einer klimawirksamen Membran erfolgen.

Dabei werden die Plattenoberflächen von der Membran abgedeckt, wobei diese aus Materialien besteht, welche die Feuchtigkeit transportieren und speichern und darüber hinaus die Plattenoberfläche gegen direkte Luftbewegung abschirmt. Dadurch wird direkt auf der Plattenoberfläche ein Mikroklima erzeugt, welches hinsichtlich Temperatur, Feuchtigkeitshaushalt und Luftbewegung exakt kontrollierbar und einstellbar ist. Diese Membran stellt in vorteilhafter Weise auch den Abstand zwischen den Oberflächen benachbarter Platten sicher, um somit eine ungehinderte Luftströmung zwischen den Platten sowie die ungehinderte Ausbildung gewünschter klimatischer Bedingungen zwischen den Platten sicher.

Als klimawirksame Membran können dabei beispielsweise Batterieseparatoren in Blatt- oder Taschenform verwendet werden. Dabei können diese z.B. aus einer PE-Folie gebildet werden. Diese kann beispielsweise ferner mit Kieselsäureeinlagerungen versehen werden, wodurch die PE-Folie hygroskopische Eigenschaften entwickelt.

Durch das vorteilhafte erfindungswesentliche Merkmal, daß die Platten vereinzelt werden, ist eine effektivere Bedämpfung der einzelnen Platten möglich. Dies begünstigt die Tatsache, daß mit dem erfindungsgemäßem Verfahren der Bedämpfungszeitraum erheblich verkürzt werden kann, wodurch der gesamte Reifungsprozeß in wenigen Stunden durchgeführt werden kann. Dadurch bewirkt das erfindungsgemäße Verfahren eine vorteilhafte Zeiteinsparung im Reifungsprozeß und wirkt sich günstig bei der Kontrolle auf die Bildung der Bleisulfate aus.

Erfindungsgemäß erfolgt der Reifungsprozeß bei einer Umgebungstemperatur von über 60°C. Besonders vorteilhaft für das erfindungsgemäße Verfahren haben sich Umgebungstemperaturen von über 80°C erwiesen. Jedoch sind teilweise auch geringere Temperaturen vorteilhaft, da über die Temperaturlösung auch möglich ist, die Art der zu bildenden Bleisulfate zu kontrollieren. Durch Temperaturen von über 80°C wird der Reifungsprozeß jedoch beschleunigt.

Durch die Behandlung mit Wasserdampf wird die Massehaftung zwischen aktiver Masse und Gitter verbessert. Dies beruht primär darauf, daß er eine alkalische Umgebung mit erhöhter PbO-Bildungsrate erzeugt. Vorzugsweise werden positive

Platten mit korrosionsbeständigen Gitterlegierungen, z.B. auf Basis von PbCa, PbSn sowie Weichblei, verwendet. Ferner wird durch den erfindungsgemäßen Einsatz des Wasserdampfs die Kristallbildungsgeschwindigkeit für die Reifung der Paste erhöht.

Ein erfindungswesentlicher Aspekt ist ferner, daß bei der Reifung die Art der sich bildenden Bleisulfate kontrolliert wird. Dieses Merkmal ermöglicht es in vorteilhafter Weise, daß das Verfahren so gesteuert werden kann, daß die Bildung von grobkristallinen tetrabasischen Bleisulfaten vermieden wird. Dadurch wird in vorteilhafter Weise die Gefahr von Ladungsschwierigkeiten bei der Formation umgangen.

Insgesamt ermöglicht es die Erfindung, die Reifung von positiven Platten auf ca. 4h zu verkürzen. Dies ermöglicht einen kontinuierlichen Fertigungsfluß und ermöglicht ferner eine hohe Fertigungsflexibilität sofern Typenänderungen auftreten. In vorteilhafter Weise ermöglicht es das erfindungsgemäße Verfahren aufgrund seiner außerordentlich kurzen Durchführungszeit, daß mehr Platten in einem Fertigungsprozeß fertiggestellt werden können. Dadurch wird die Produktionskapazität einer Anlage erheblich gesteigert. Durch das erfindungsgemäße Verfahren entfällt auch die Notwendigkeit für aufwendige Plattenlager. Darüber hinaus werden personalintensive Arbeiten entbehrlich. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist eine Satzreifung der positiven Platten möglich. Insgesamt ist das erfindungsgemäße Verfahren aufgrund seiner kurzen Durchführungszeit und aufgrund der kontinuierlichen Fertigung außerordentlich wirtschaftlich.

Insbesondere zwei Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens haben sich als vorteilhaft erwiesen, um bei der Reifung die Art der sich bildenden Bleisulfate zu kontrollieren.

Gemäß einer ersten Ausführungsform wird das Verfahren bei der Reifung derart gesteuert, daß tetrabasische Bleisulfate entstehen. In Anbetracht der Tatsache, daß die Bildung grobkristalliner tetrabasischer Bleisulfate ungünstig ist, wird vorgeschlagen, daß Verfahren so zu steuern, daß im wesentlichen nur kleinkristalline tetrabasische Bleisulfate gebildet werden.

Die Keimbildung der tetrabasischen Bleisulfate kann beispielsweise durch die Menge an Schwefelsäure in der Paste kontrolliert werden. So hat sich gezeigt, daß bei geringen Mengen an Schwefelsäure in der Paste die Keimbildung von tetrabasischen Bleisulfaten stark gehemmt ist, so daß nach einer Reifezeit unter Wasserdampf von ca. 1h zumeist nur tribasische Bleisulfate erzeugt werden.

Es wird daher vorgeschlagen, eine tetrabasische Bleisulfatstruktur durch das Setzen von Impfkristallen zu erhalten. Dabei sollte die Größe der Impfkristalle in einem Bereich von wenigen  $\mu\text{m}$  liegen, um die Bildung grobkristalliner tetrabasischer Bleisulfate zu vermeiden. Als besonders vorteilhaft hat sich dabei der Einsatz von Impfkristallen erwiesen, deren Größe in einem Bereich von kleiner/gleich  $1\mu\text{m}$  liegt. Impfkristalle dieser Größe können beispielsweise durch Zerkleinern von größeren Kristallen gewonnen werden. So können tetrabasische Kristalle z.B. aus Fällreaktionen in Rührwerkskugelmühlen im Naßmahlverfahren mit beispielsweise Sand als Mahlmittel auf die erforderliche Größe zerkleinert werden. Diese Impfkristalle werden dann der positiven Paste zugegeben.

Aufgrund der geringen Säuremengen kann sich eine tetrabasische Bleisulfatstruktur nicht spontan und unkontrolliert ausbilden. Da jedoch gemäß vorliegender Ausführungsform Impfkristalle in die positive Paste eingebracht werden, wird der Kristallisationsprozeß an den Impfkristallen ermöglicht, wobei das eingebrachte Kriställchen als Kristallisationszentrum wirkt. In vorteilhafter Weise kann dadurch der Kristallisationsprozeß kontrolliert und beschleunigt werden, da aufgrund der geringen Säuremengen nur dort wo ein Impfkristall eingebracht wurde, ein tetrabasischer Bleisulfatkristall entsteht, wobei die Bildung durch den Impfkristall stark beschleunigt wird. In vorteilhafter Weise kann der Reifungsprozeß dadurch kontrolliert und stark verkürzt werden. Durch die Kontrolle des Kristallisationsprozesses wird erreicht, daß vornehmlich kleinkristalline tetrabasische Bleisulfate gebildet werden. Dadurch werden die Ladungseigenschaften der positiven Platte und somit die des Akkumulators verbessert.

Auch bei Verwendung von größeren Schwefelsäuremengen in der positiven Paste hat der Einsatz der Impfkristalle Vorteile, da auch hier die Bildung von kleinkristallinen tetrabasischen Bleisulfaten gefördert und beschleunigt wird.

Dadurch daß die Bildung der tetrabasischen Bleisulfate durch das Setzen von Impfkristallen stark beschleunigt wird, werden die kurzen Reifezeiten und die bevorzugte Entstehung von kleinkristallinen tetrabasischen Bleisulfaten gefördert.

Gemäß einer zweiten Ausführungsform wird das Verfahren bei der Reifung derart gesteuert, daß die Bildung von tetrabasischen Bleisulfaten wenigstens teilweise verhindert und die Bildung von tribasischen Bleisulfaten gefördert wird. Dies kann wie oben geschildert beispielsweise durch Wahl der Säuremenge in der Paste erfolgen.

Es ist bekannt, daß bei negativen Platten nach Dampfbehandlung tribasische Bleisulfate gebildet werden. Überraschender Weise hat sich gezeigt, daß die Spreizmittel aus der negativen Paste, die sogenannten Expander, die Bildung von tetrabasischen Bleisulfaten in der positiven Paste verhindern bzw. verzögern und dadurch die Bildung von tribasischen Bleisulfaten begünstigen. Daher wird vorgeschlagen, der positiven Paste einen Expander zuzugeben, um die Bildung von tetrabasischen Bleisulfaten im Reifezeitraum zu verhindern. Expander sind Zusatzstoffe aus organischen und/oder anorganischen Komponenten.

Die Hemmung der Keimbildung von tetrabasischen Bleisulfaten durch den Expander erfolgt in Abhängigkeit von seiner Konzentration. Die Menge an Expanderzusätzen ist allgemein in Abhängigkeit von der Dampfeinwirkzeit sowie der Menge der Schwefelsäure zu wählen, um den gewünschten Hemmungsgrad zu erzielen. Diese Bedingungen können auch die Wahl des jeweiligen Expanders beeinflussen. Dabei hat sich die Verwendung eines Ligninzusatzes als vorteilhaft erwiesen. Dies können beispielsweise Ligninsulfonsäuren oder desulfonierte Sulfonsäuren sein. Derartige Stoffe werden beispielsweise unter dem Namen Vanisperse gehandelt. Es können aber selbstverständlich auch andere Ligninderivate oder Huminsäuren verwendet werden.

Versuche mit Vanisperse als Expander haben gezeigt, daß bereits geringe Mengen des Spreizmittels den prozentualen Anteil von tetrabasischen Bleisulfaten stark absenken. So hat sich gezeigt, daß bereits die Zugabe von 0,05 Kg des Spreizmittels pro 100kg Staub den Anteil von tetrabasischen Bleisulfaten an den gebildeten Bleisulfaten insgesamt auf ca. 20% absenkt. Die Zugabe von 0,1 Kg

Spreizmittel pro 100kg Staub führte sogar zu prozentualen Anteilen von tetrabasischen Bleisulfaten von unter 5%. Diese Untersuchungen zeigen, daß bereits geringe Mengen des Spreizmittels die Bildung von tetrabasischen Bleisulfaten fast vollständig hemmen, so daß überwiegend tribasische Bleisulfate gebildet werden. Aufgrund der Untersuchungen liegt die Menge an Spreizmittel, die wenigstens hinzugegeben werden muß, um eine ausreichende Hemmung der tetrabasischen Bleisulfatbildung zu erzielen, bei ca. 0,02 Kg bis 0,2 Kg pro 100kg Staub.

Der Einsatz von Ligninen bzw. Ligninderivaten als Expander ist auch unter dem Aspekt besonders vorteilhaft, daß die Lignine während des Formationsprozesses oxidativ zerstört werden. Ein Nachweis in der formierten Batterie ist nicht möglich und somit hat der Zusatz von Lignin bzw. Ligninderivaten keine nachteiligen Einflüsse auf die Batterie, so daß keine nachteiligen Eigenschaften bekannt sind. Bereits bei einem sehr geringen Ligninderivatanteil zeigt sich eine fast vollständige Hemmung der tetrabasischen Bleisulfatkeimbildung.

Da der Zusatz des Ligninderivats die Pastenkonsistenz beeinflussen kann, wird ferner vorgeschlagen, der Paste NaOH und/oder Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hinzuzugeben. Dadurch kann in vorteilhafter Weise die Festigkeit der Paste kontrolliert werden. Dabei muß die Menge an NaOH und/oder Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> so gewählt werden, daß die erwünschte Festigkeit erzielt wird. Die Zugabe von NaOH und/oder Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hat keinen wesentlichen Einfluß auf die Wirkung des Ligninderivats.

Mit der Erfindung wird vorgeschlagen, die Wasserdampfbehandlung für weniger als 3 Stunden vorzunehmen. Vorzugsweise erfolgt die Bedampfung für einen Zeitraum von ca. 1h. Diese Zeitangabe ist nur als Richtwert aufzufassen und kann in Abhängigkeit von anderen Bedingungen, wie beispielsweise Menge und Art des zugesetzten Expanders sowie der Menge an Schwefelsäure in der Paste variieren. Derartig kurze Bedampfungszeiträume werden jedoch durch das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht, sind aber keine zwingende Voraussetzung.

Insgesamt ist es möglich, mit dem erfindungsgemäßen Verfahren die Schnellreifung und Trocknung der positiven Platten innerhalb von vier Stunden

durchzuführen. Dabei werden die vereinzelten Platten bei Umgebungstemperaturen von über 80°C und hoher Luftfeuchte für eine Stunde mit Dampf behandelt. Im Anschluß daran erfolgt ein Vortrocknungsprozeß, in welchem das freie Blei in der pastösen Masse der Platten reduziert wird. Dieser Metallabbau erfolgt vorzugsweise für einen Zeitraum von zweieinhalb Stunden, dabei sind Umgebungstemperaturen zwischen 50 und 80°C vorteilhaft. Umluftströmung und Temperatur sollten vorzugsweise so aufeinander abgestimmt sein, daß der Feuchtigkeitsgehalt in den Pasten von ca. 9-10% auch ca. 4% langsam abfällt. An diese Phase schließt sich eine Endtrocknungsphase von ca. einer halben Stunde. Dafür wird eine Temperatur von vorzugsweise 80°C eingestellt und eine an den Platten vorbeilaufende Luftströmung erzeugt. Dabei wird bevorzugter Weise wenigstens in der Phase der Endtrocknung Luftströmungen gerichtet durchzuführen, so daß die Luft direkt an den Oberflächen bzw. den Membranen entlangströmt.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann insbesondere für die Herstellung von Starterbatterien eingesetzt werden, sowie bei der Herstellung von positiven Rohrplatten zwecks Formationszeitverkürzung angewendet werden. Diese Angaben bezüglich der Anwendungsgebiete sind nicht beschränkend.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Reifung von positiven Bleiakkumulatorenplatten, dadurch gekennzeichnet, daß die Platten vereinzelt werden und für einen Zeitraum von weniger als 3 Stunden mit Wasserdampf behandelt werden, wobei die Reifung bei Umgebungstemperaturen von über 60°C erfolgt und bei der Reifung die Art der sich bildenden Bleisulfate kontrolliert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reifung bei Umgebungstemperaturen von über ca. 80°C erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung mit Wasserdampf für einen Zeitraum von ca. 1 Stunde erfolgt.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Vereinzelung der Platten durch Trennung der Platten mittels einer Klimamembran erfolgt.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Reifung in einem kontinuierlichen Reifungsprozeß erfolgt.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Keimbildung von tetrabasischen Bleisulfaten durch die Menge an Schwefelsäure in der Paste kontrolliert wird.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der positiven Paste geringe Säuremengen zugegeben werden, wobei die zugesetzte Menge unterhalb von ca. 4-6l Schwefelsäure der Dichte 1,40 g/ml pro 100kg Staub liegt.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der positiven Paste tetrabasische Bleisulfatimpfkristalle

zugegeben werden, wobei die Größe der Impfkristalle in einem Bereich von wenigen  $\mu\text{m}$  liegt.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß Impfkristalle mit einer Kristallgröße von kleiner gleich 1  $\mu\text{m}$  verwendet werden.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Impfkristalle erforderlicher Größe durch Zerkleinern von größeren Kristallen erzeugt werden.
11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Reifung so gesteuert wird, daß die Bildung von tetrabasischen Bleisulfaten im wesentlichen verhindert wird und die Bildung von tribasischen Bleisulfaten gefördert wird.
12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der positiven Paste Zusätze zugegeben werden, welche die Ausbildung von tetrabasischen Bleisulfaten im Bedampfungszeitraum verzögern und/oder verhindern.
13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusatzmenge in Abhängigkeit von der Dampfeinwirkzeit sowie der Menge an Schwefelsäure in der Paste gewählt wird.
14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß der positiven Paste als Zusatz ein Expander, vorzugsweise Lignin, ein Ligninderivat und/oder Huminsäuren, zugegeben wird.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 02/01298A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 H01M4/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category <sup>*</sup>	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 014 798 A (LAHME NORBERT ET AL) 18 January 2000 (2000-01-18) column 1, line 65 -column 2, line 46; claim 1	1-5
Y	---	6,8,11, 12,14 -/-

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 June 2002

Date of mailing of the international search report

27/06/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hintermaier, F

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat'l Application No

PCT/EP 02/01298

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	NAKAMICHI YAMASAKI ET AL: "HYDROTHERMAL CURING OF LEAD/ACID BATTERY POSITIVE PLATES" JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, vol. 36, no. 1, 1 October 1991 (1991-10-01), pages 95-110, XP000231026 ISSN: 0378-7753 page 101 -page 102; figures 6,7 page 106	1-3
Y	---	6,8,11, 12,14
X	FR 2 767 224 A (EUROP ACCUMULATEURS) 12 February 1999 (1999-02-12) abstract page 9	1,2
Y	EP 0 655 792 A (GNB BATTERY TECH INC) 31 May 1995 (1995-05-31) page 11, line 3 - line 57	11,12,14
Y	---	6
	RAND D A J ET AL: "IMPROVING THE CURING OF POSITIVE PLATES FOR LEAD/ACID BATTERIES" JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, vol. 31, no. 1 / 4, 1 May 1990 (1990-05-01), pages 203-215, XP000160814 ISSN: 0378-7753 page 203 -page 204	
Y	---	6
Y	US 5 660 600 A (VYAS BRIJESH) 26 August 1997 (1997-08-26) column 3, line 48 -column 4, line 4	
Y	---	8
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 008, no. 004 (E-220), 10 January 1984 (1984-01-10) & JP 58 169870 A (FURUKAWA DENCHI KK), 6 October 1983 (1983-10-06) abstract	
	---	
A	PROUT L: "ASPECTS OF LEAD/ACID BATTERY TECHNOLOGY 3. PLATE CURING" JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, vol. 41, no. 1/2, 5 January 1993 (1993-01-05), pages 185-193, XP000396206 ISSN: 0378-7753 the whole document	
	---	
	-/-	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat'l Application No

PCT/EP 02/01298

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	SAHARI A ET AL: "EFFECT OF CURING ON POSITIVE PLATE BEHAVIOUR IN LEAD-ACID CELLS" JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, vol. 32, no. 4, 1 October 1990 (1990-10-01), pages 407-412, XP000162213 ISSN: 0378-7753 the whole document ----- US 3 446 670 A (SCHILLING CARL O) 27 May 1969 (1969-05-27) the whole document -----	
A		

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

nation on patent family members

Intern: Application No  
PCT/EP 02/01298

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 6014798	A	18-01-2000	EP AT DE ES PT	0949700 A1 202241 T 59800844 D1 2159897 T3 949700 T		13-10-1999 15-06-2001 19-07-2001 16-10-2001 30-10-2001
FR 2767224	A	12-02-1999	FR	2767224 A1		12-02-1999
EP 0655792	A	31-05-1995	US AU AU CA EP JP	5434025 A 680484 B2 6325094 A 2124722 A1 0655792 A1 7161351 A		18-07-1995 31-07-1997 18-05-1995 30-04-1995 31-05-1995 23-06-1995
US 5660600	A	26-08-1997	DE DE EP JP US	69225672 D1 69225672 T2 0540229 A1 5217581 A 5273554 A		02-07-1998 26-11-1998 05-05-1993 27-08-1993 28-12-1993
JP 58169870	A	06-10-1983		NONE		
US 3446670	A	27-05-1969		NONE		

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Intern	ales Aktenzeichen
PCT/EP 02/01298	

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 H01M4/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 014 798 A (LAHME NORBERT ET AL) 18. Januar 2000 (2000-01-18) Spalte 1, Zeile 65 -Spalte 2, Zeile 46; Anspruch 1	1-5
Y	---	6, 8, 11, 12, 14 -/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*'A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*'E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*'L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*'O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*'P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- \*'T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*'X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*'Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
13. Juni 2002	27/06/2002
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Hintermaier, F

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern:	Alles Aktenzeichen
PCT/EP 02/01298	

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
X	NAKAMICHI YAMASAKI ET AL: "HYDROTHERMAL CURING OF LEAD/ACID BATTERY POSITIVE PLATES" JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, Bd. 36, Nr. 1, 1. Oktober 1991 (1991-10-01), Seiten 95-110, XP000231026 ISSN: 0378-7753 Seite 101 -Seite 102; Abbildungen 6,7 Seite 106	1-3
Y	---	6,8,11, 12,14
X	FR 2 767 224 A (EUROP ACCUMULATEURS) 12. Februar 1999 (1999-02-12) Zusammenfassung Seite 9	1,2
Y	EP 0 655 792 A (GNB BATTERY TECH INC) 31. Mai 1995 (1995-05-31) Seite 11, Zeile 3 - Zeile 57	11,12,14
Y	RAND D A J ET AL: "IMPROVING THE CURING OF POSITIVE PLATES FOR LEAD/ACID BATTERIES" JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, Bd. 31, Nr. 1 / 4, 1. Mai 1990 (1990-05-01), Seiten 203-215, XP000160814 ISSN: 0378-7753 Seite 203 -Seite 204	6
Y	US 5 660 600 A (VYAS BRIJESH) 26. August 1997 (1997-08-26) Spalte 3, Zeile 48 -Spalte 4, Zeile 4	6
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 008, no. 004 (E-220), 10. Januar 1984 (1984-01-10) & JP 58 169870 A (FURUKAWA DENCHI KK), 6. Oktober 1983 (1983-10-06) Zusammenfassung	8
A	PROUT L: "ASPECTS OF LEAD/ACID BATTERY TECHNOLOGY 3. PLATE CURING" JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, Bd. 41, Nr. 1/2, 5. Januar 1993 (1993-01-05), Seiten 185-193, XP000396206 ISSN: 0378-7753 das ganze Dokument	
	---	-/-

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern:   als Aktenzeichen

PCT/EP 02/01298

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>SAHARI A ET AL: "EFFECT OF CURING ON POSITIVE PLATE BEHAVIOUR IN LEAD-ACID CELLS" JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, Bd. 32, Nr. 4, 1. Oktober 1990 (1990-10-01), Seiten 407-412, XP000162213 ISSN: 0378-7753 das ganze Dokument</p> <p>-----</p> <p>US 3 446 670 A (SCHILLING CARL O) 27. Mai 1969 (1969-05-27) das ganze Dokument</p> <p>-----</p>	
A		

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern

es Aktenzeichen

PCT/EP 02/01298

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 6014798	A	18-01-2000	EP	0949700 A1		13-10-1999
			AT	202241 T		15-06-2001
			DE	59800844 D1		19-07-2001
			ES	2159897 T3		16-10-2001
			PT	949700 T		30-10-2001
FR 2767224	A	12-02-1999	FR	2767224 A1		12-02-1999
EP 0655792	A	31-05-1995	US	5434025 A		18-07-1995
			AU	680484 B2		31-07-1997
			AU	6325094 A		18-05-1995
			CA	2124722 A1		30-04-1995
			EP	0655792 A1		31-05-1995
			JP	7161351 A		23-06-1995
US 5660600	A	26-08-1997	DE	69225672 D1		02-07-1998
			DE	69225672 T2		26-11-1998
			EP	0540229 A1		05-05-1993
			JP	5217581 A		27-08-1993
			US	5273554 A		28-12-1993
JP 58169870	A	06-10-1983		KEINE		
US 3446670	A	27-05-1969		KEINE		